

Heterotricyclen durch intramolekulare 1,4-Dipolare Cycloaddition von alkenylsubstituierten 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olaten

Hans Gotthardt* und Martin Riegels

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 17. Dezember 1987

Die Synthese der Titelverbindungen vom Typ **5** und **10** sowie ihre intramolekularen Cycloadditionen zu den Produkten **4** bzw. **12** werden beschrieben.

Heterotricycles via Intramolecular 1,4-Dipolar Cycloaddition Reactions of Alkenyl-Substituted 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olates

The synthesis of the title compounds of type **5** and **10** as well as their intramolecular cycloaddition reactions which form the products **4** or **12**, respectively, are described.

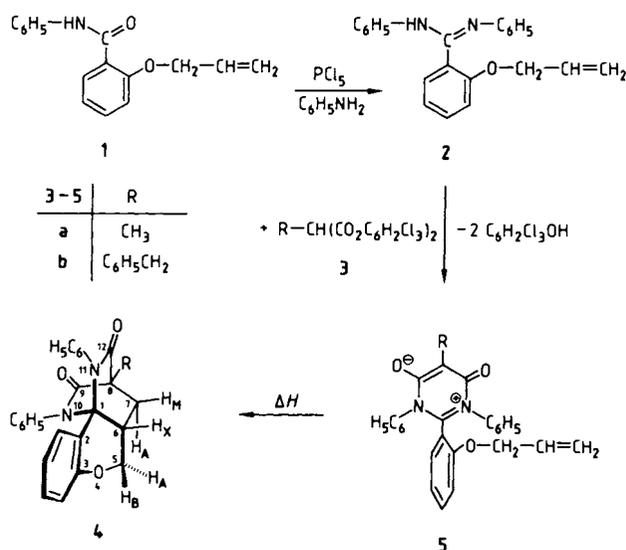
Wurde die intermolekulare 1,4-Dipolare Cycloaddition von Pyrimidin-Betainen erst vor wenigen Jahren durch neue Impulse aus ihrem „Dornröschenschlaf“ erweckt¹⁻³), so ist die intramolekulare Variante, die einen eleganten synthetischen Zugang zu einer Vielzahl interessanter polycyclischer Heterocyclen eröffnen könnte, in der 1-Pyrimidinium-4-olat-Reihe unseres Wissens noch nicht untersucht worden. Dagegen kann man verschiedene beschriebene intramolekulare [4 + 2]-Cycloadditionen von 4,6-Dihydroxypyrimidinen, die in der 5-ständigen Seitenkette noch das Strukturelement einer Alken- oder Alkin-Einheit tragen, mechanistisch als Diels-Alder-Reaktion unter Beteiligung eines cyclischen 2-Aza-1,3-butadiens oder auch als 1,4-Dipolare Cycloaddition unter Beteiligung einer tautomeren Betain-Form interpretieren⁴⁻⁷). Demgegenüber handelt es sich bei den unlängst beschriebenen intramolekularen [4 + 2]-Cycloadditionen von 6-Oxo-6H-1,3-thiazin-3-ium-4-olaten eindeutig um Reaktionen mit 1,4-dipolarem Charakter⁸).

Wir berichten hier über Synthese und intramolekulare 1,4-Dipolare Cycloadditionen der Titelverbindungen an eine CC-Doppelbindung.

1. Intramolekulare Cycloadditionen von 1-Pyrimidinium-4-olaten **5** an eine über die 2-Stellung gebundene Alkenylgruppe

Das als Vorstufe für die Pyrimidin-Betaine vom Typ **5** fungierende Amidin **2** ist durch Umsetzung von 2-(Allyloxy)benzanilid (**1**) mit Phosphor(V)-chlorid und Anilin in 64proz. Ausbeute zugänglich. Die weiteren Reaktionen von **2** mit den Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylestern) **3a, b** liefern in Anlehnung an Lit.⁹) in Ausbeuten von 78–74% die kristallisierten Pyrimidin-Betaine **5a, b** mit hohen Zersetzungspunkten und infraroten C=O-Valenzschwingungen im charakteristischen Bereich bei 1638 bzw. 1655 cm⁻¹.

Obwohl nach den bisherigen Befunden die Pyrimidinium-olate mit nichtaktivierten Alkenen keine intermolekularen 1,4-Dipolaren Cycloadditionen eingehen¹⁾, wäre bei der entsprechenden intramolekularen Variante aufgrund des günstigeren Entropie-Faktors durchaus eine erhöhte Reaktivität zu erwarten. Dies ist tatsächlich der Fall. So fallen nach 24stündigem Erhitzen des Betains **5a** in siedendem Xylol 77% des 4-Oxa-10,11-diazatricyclo[6.2.2.0^{1,6}]dodec-2-en-9,12-dions **4a** als Ergebnis einer intramolekularen 1,4-Dipolaren Cycloaddition an. Auch die analoge Überführung



des Betains **5b** in das Cycloaddukt **4b** gelingt durch längeres Erhitzen auf 180°C in der abgeschmolzenen Glasampulle.

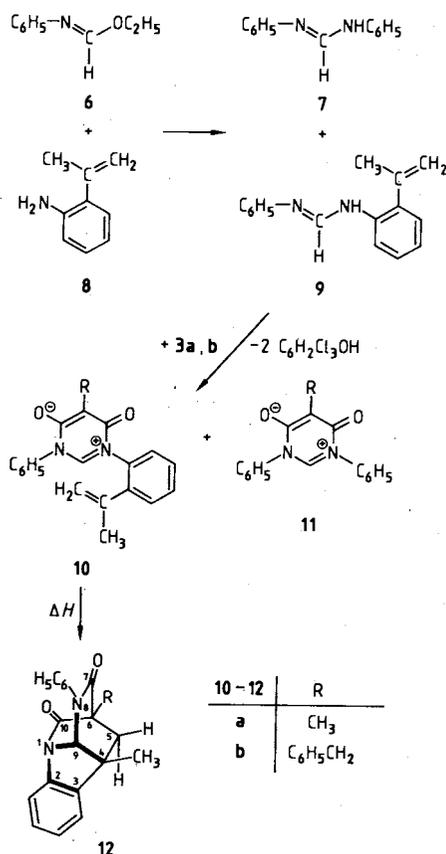
Die Konstitutionen der intramolekularen Cycloaddukte folgen aus Elementaranalysen und spektroskopischen Daten. So bieten **4a, b** in den IR-Spektren jeweils zwei C=O-Valenzschwingungen bei 1715–1712 und 1680–1677 cm⁻¹, die in den gleichen Bereichen liegen, in denen auch die analogen funktionellen Gruppen von 2,6-Diazabicyclo[2.2.2]octan-3,5-dion-Abkömmlingen absorbieren¹⁾.

In den Bereichen mit identischen Substitutionsmustern sind die ¹H-NMR-Spektren von **4a** und **b** sehr ähnlich. **4a** zeigt z. B. die 7-CH₂-Resonanz als AM-Teil eines AMX-Teilspektrums und die 5-CH₂-Resonanz als AB-Teil eines zweiten ABX-Teilspektrums, wobei das 6-H als gemeinsamer X-Teil fungiert. Mit den aus Modellbetrachtungen und über Torsionswinkel zugeordneten Kopplungskonstanten (s. Exp. Teil) erscheint die 6-H-Absorption bei δ = 3.28 zum Pseudo-Septett aufgespalten. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **4a** absorbieren die Brückenkopfkohlenstoffatome C-1 und C-8 bei δ = 76.898 als Singulett bzw. bei 51.521 als Pseudo-Quartett.

Weiterhin zeigen **4a** und **b** als gemeinsame Merkmale nach der Elektronenstoßanregung im Massenspektrum neben intensitätsschwachen Molekülpeaks noch die Schlüsselfragment-Ionen $M^+ - C_6H_5NCO$ und $C_6H_5NCO^+$.

2. Intramolekulare Cycloadditionen von 1-Pyrimidinium-4-olaten **10** an eine über die 1-Stellung gebundene Alkenylgruppe

Die Realisierung von intramolekularen 1,4-Dipolaren Cycloadditionen von 1-Pyrimidinium-4-olaten an eine über die 1-Position gebundene Alkenylgruppe versuchten wir am Beispiel der Betaine vom Typ **10** zu erzielen. Das für die Synthese von **10** benötigte Schlüsselaminid **9** fällt laut 1H -NMR-Analyse bei der Umsetzung des *N*-Phenylformimid-säureesters **6** mit dem Anilin-Derivat **8** in Anlehnung an Lit.¹⁰⁾ lediglich als säulenchromatographisch nicht auftrennbares Gemisch an, das noch 31% **7** enthält.



Eine Trennung an dieser Stelle des Syntheseganges ist jedoch nicht erforderlich, da sich die Mischung aus **7** und **9** mit den Malonsäureestern **3a** oder **3b** zu den durch Säulenchromatographie trennbaren 1-Pyrimidinium-4-olat-Gemischen aus **10a** und **11a** bzw. **10b** und **11b** umsetzt. Während die Betaine **11a,b** bereits literaturbekannt sind, stimmen die Konstitutionen von **10a,b** mit den spektroskopischen Daten überein (s. Exp. Teil). Charakteristisch für 2-unsubstituierte 1-Pyrimidinium-4-olate ist die Tieffeldlage der 2-H-Resonanz, die in den 1H -NMR-Spektren von **10a,b** als Singulett bei $\delta = 8.46$ bzw. 8.13 auftritt.

Wie bei der 4-Bildung gelingt auch hier die intramolekulare Cycloaddition von **10a,b** glatt durch Erhitzen auf

140 oder 190°C, wobei kristallisiertes **12a** (72%) bzw. **12b** (84%) mit infraroten C=O-Banden bei 1742 und 1702 bzw. 1740 und 1698 cm^{-1} anfällt. Diese, im Vergleich zu den über die 2-Stellung des Betains überbrückten Cycloaddukten vom Typ **4**, bei überraschend hoher Wellenzahl auftretenden C=O-Valenzschwingungen sind für cyclische Säureamide ungewöhnlich und sprechen für eine Störung der Säureamid-Mesomerie in **12a,b**. Offensichtlich erleidet die 10-C=O-Valenzschwingung durch die im Zuge der Cycloaddition erzwungene partielle Pyramidalisierung von N-1 in **12a,b** eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen in den Bereich von Carbonsäureestern, während die 7-C=O-Bande diesen Verschiebungseffekt etwas weniger ausgeprägt zeigt.

Dieses Phänomen der gestörten Säureamid-Mesomerie ist auch für die Tieffeldverschiebung der C-10-Resonanz nach $\delta = 180.871$ im ^{13}C -NMR-Spektrum von **12b** verantwortlich, wogegen der C-7-Kohlenstoff im typischen Säureamidkohlenstoff-Bereich bei $\delta = 167.283$ absorbiert. Die ^{13}C -Resonanzen der Brückenkopfkohlenstoffatome C-6 und C-9 erscheinen dagegen bei $\delta = 60.493$ als Pseudo-Quintett bzw. bei 85.641 als Dublett mit einer Triplett-Quartett-Feinstruktur und sind wie die anderen spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) mit den skizzierten Konstitutionen **12** in Einklang.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir bestens für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt auch der Bayer AG, der Hoechst AG und der BASF AG für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420. — 1H -NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 390 (90 MHz). — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AC 250 (62.9 MHz), $\delta = 0.00$ für Tetramethylsilan. — Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311 A. — Schmelzpunkte: Modell MFB-595 der Fa. Gallenkamp (Metallblock), unkorrigiert. — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck, Fließmittel Toluol/Essigester (1:1). Die Trennungen erfolgten nach der Methode der Flash-Chromatographie¹¹⁾.

Synthese der Amidine

2-(Allyloxy)-*N*¹,*N*²-diphenylbenzamidin (**2**): In Anlehnung an Lit.¹²⁾ erhält man aus 12.70 g (50.20 mmol) 2-(Allyloxy)benzanilid¹⁰⁾ (**1**), 11.50 g (55.22 mmol) Phosphor(V)-chlorid und 4.70 g (50.50 mmol) Anilin 10.60 g (64%) farblose Kristalle mit Schmp. 68.5–69.5°C (aus Ethanol). — IR (KBr): 3365 cm^{-1} (NH), 1630 (C=N), 1595 sh, 1588 und 1580 sh (C=C). — 1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 4.35$ (pseudo-d, $J = 6.0$ Hz; 2H, OCH₂-CH=CH₂), 5.09–5.37 (m; 2H, CH=CH₂), 5.65–6.07 (m; 1H, OCH₂-CH=CH₂), 6.65–7.77 (m; 15H, Aromaten-H, NH).

$C_{22}H_{20}N_2O$ (328.4) Ber. C 80.46 H 6.14 N 8.53
Gef. C 80.49 H 6.11 N 8.38

*N*¹-(2-Isopropenylphenyl)-*N*²-phenylformamidin (**9**) und *N*¹,*N*²-Diphenylformamidin (**7**): 5.60 g (37.5 mmol) *N*-Phenylformimid-säure-ethylester¹³⁾ (**6**) und 5.00 g (37.5 mmol) 2-Isopropenylanilin (**8**) liefern in Anlehnung an Lit.¹⁰⁾ (20 h, 20°C) aus *n*-Hexan 2.10 g farblose Kristalle mit Schmp. 83–87°C, die sich laut 1H -NMR-Spektrum aus einer durch SC nicht auftrennbaren Mischung aus 69% **9** und 31% **7** zusammensetzen. — IR (KBr, Gemisch): 3205 und 3165 cm^{-1} (NH), 1669 (C=N), 1626, 1600, 1584 und 1562 (C=C). — 1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 2.10$ (s; 3H, CH₃), 5.01–5.27

(m; 2H, C=CH₂), 6.90–7.39 (m; Aromaten-H), 7.56–7.96 (s, br.; NH), 8.13 (s; 1H, CH von **9**), 8.18 (s, 0.45H, CH von **7**).

3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate

2-[2-(Allyloxy)phenyl]-3,6-dihydro-5-methyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**5a**): Die Mischung aus 1.00 g (3.05 mmol) **2** und 1.50 g (3.15 mmol) Methylmalonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester)¹⁴⁾ (**3a**) erhitzt man unter Rühren 10 min auf 140°C (Bad), versetzt bei Raumtemp. mit Ether und saugt nach 20 h Kühlen (–30°C) ab. Ausb. 0.980 g (78%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 243–244°C (aus Acetonitril). – IR (KBr): 1728 cm⁻¹ sh, 1667 sh, 1651 sh und 1638 (C=O), 1593 und 1579 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.11 (s; 3H, CH₃), 4.34–4.44 (m; 2H, OCH₂), 5.31–5.51 (m; 2H, CH=CH₂), 5.84–6.27 (m; 1H, CH=CH₂), 6.34–6.72 (m; 2H, Aromaten-H), 6.86–7.31 (m; 12H, Aromaten-H). – MS: m/z (%) = 410 (9, M⁺), 382 (12, M⁺ – CO), 291 (9, M⁺ – C₆H₅NCO), 290 (33), 264 (9, C₁₇H₁₄NO₂⁺), 263 (42), 236 (33, C₁₆H₁₄NO⁺), 196 (27), 195 (54), 167 (63), 119 (15, C₆H₅NCO⁺), 118 (100), 83 (41, C₄H₃O₂⁺), 77 (92, C₆H₅⁺).

C₂₆H₂₂N₂O₃ (410.5) Ber. C 76.08 H 5.40 N 6.83
Gef. C 75.76 H 5.49 N 6.55

2-[2-(Allyloxy)phenyl]-5-benzyl-3,6-dihydro-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**5b**): Analog erhält man aus 1.00 g (3.05 mmol) **2** und 1.70 g (3.07 mmol) Benzylmalonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester)¹⁴⁾ (**3b**) 1.10 g (74%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 222–223°C (aus Toluol). – IR (KBr): 1688 w und 1655 cm⁻¹ (C=O), 1600 und 1584 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.91 (s; 2H, C₆H₅CH₂), 4.33–4.43 (m; 2H, OCH₂), 5.27–5.49 (m; 2H, CH=CH₂), 5.82–6.23 (m; 1H, CH=CH₂), 6.37–6.68 (m; 2H, Aromaten-H), 6.80–7.33 (m; 15H, Aromaten-H), 7.54–7.66 (m; 2H, Aromaten-H). – MS: m/z (%) = 487 (14, M⁺ + 1), 486 (42, M⁺), 459 (27, M⁺ – C₂H₃), 395 (60, M⁺ – C₆H₅CH₂), 339 (81, C₂₄H₂₁NO⁺), 236 (46, C₁₆H₁₄NO⁺), 195 (53), 194 (49), 167 (46), 119 (10, C₆H₅NCO⁺), 91 (100, C₆H₅CH₂⁺), 77 (76).

C₃₂H₂₆N₂O₃ (486.6) Ber. C 78.99 H 5.39 N 5.76
Gef. C 78.68 H 5.39 N 5.73

3,6-Dihydro-1-(2-isopropenylphenyl)-5-methyl-6-oxo-3-phenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**10a**) und 3,6-Dihydro-5-methyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**11a**): 2.00 g Gemisch aus 69% **9** und 31% **7** sowie 4.30 g (9.02 mmol) **3a**¹⁴⁾ [10 min, 140°C (Bad)] ergeben nach Trennung durch SC neben 1.30 g (70%) **10a**, farblose Kristalle mit Zers.-P. 180–181°C (aus Toluol), noch 0.610 g (69%) blaßgelbes **11a** mit Zers.-P. 229–230°C (aus Toluol/Dimethylformamid). **11a** stimmt mit einem authent. Präparat¹⁵⁾ überein (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

10a: IR (KBr): 1725 sh und 1670 cm⁻¹ (C=O), 1596, 1575 und 1562 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.03 (s; 6H, 2CH₃), 5.03 (pseudo-s; 1H, C=CH₂), 5.39 (m; 1H, C=CH₂), 7.25–7.70 (m; 9H, Aromaten-H), 8.46 (s; 1H, 2-H). – MS: m/z (%) = 319 (12, M⁺ + 1), 318 (50, M⁺), 301 (14, M⁺ – OH), 290 (12, M⁺ – CO), 175 (24, C₁₀H₉NO₂⁺), 144 (33, C₁₀H₁₀N⁺), 143 (100), 119 (8, C₆H₅NCO⁺), 104 (25), 83 (24, C₄H₃O₂⁺), 77 (32).

C₂₀H₁₈N₂O₂ (318.4) Ber. C 75.45 H 5.70 N 8.80
Gef. C 75.49 H 5.85 N 8.70

5-Benzyl-3,6-dihydro-1-(2-isopropenylphenyl)-6-oxo-3-phenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**10b**) und 5-Benzyl-3,6-dihydro-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**11b**): 2.00 g Amidingemisch **7**, **9** und 4.98 g (9.01 mmol) **3b**¹⁴⁾ [10 min, 150°C (Bad)] liefern nach SC 1.15 g (50%) **10b**, farblose Kristalle mit Zers.-P. 195–196°C (aus Toluol), sowie 0.810 g (72%) **11b** als farblose Prismen mit Schmp. 240–241°C (aus Chlorbenzol, Lit.⁹⁾ Schmp. 241°C).

10b: IR (KBr): 1665 cm⁻¹ br. (C=O), 1594 und 1560 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.93 (s; 3H, CH₃), 3.80 (s; 2H, C₆H₅CH₂), 4.84–4.89 (pseudo-d; 1H, C=CH₂), 5.21 (m; 1H, C=CH₂), 6.90–7.55 (m; 14H, Aromaten-H), 8.13 (s; 1H, 2-H). – MS: m/z (%) = 395 (5, M⁺ + 1), 394 (17, M⁺), 354 (11, M⁺ – C₃H₄), 326 (6, M⁺ – C₃H₄ – CO), 250 (8, C₁₆H₁₂NO₂⁺), 144 (41, C₁₀H₁₀N⁺), 132 (38, C₉H₁₀N⁺), 131 (29, C₉H₉N⁺), 104 (31), 91 (100, C₆H₅CH₂⁺), 77 (54).

C₂₆H₂₂N₂O₂ (394.5) Ber. C 79.17 H 5.62 N 7.10
Gef. C 78.92 H 5.76 N 6.88

Intramolekulare 1,4-Dipolare Cycloadditionen

8-Methyl-10,11-diphenylbenzo[b]-4-oxa-10,11-diazatricyclo[6.2.2.0^{1,6}]dodec-2-en-9,12-dion (**4a**): 24 h Rückflußkochen von 1.50 g (3.65 mmol) **5a** in 20 ml Xylol ergibt 1.15 g (77%) farblose Spieße mit Schmp. 253–254°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1712 und 1677 cm⁻¹ (C=O), 1611, 1597 und 1580 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.61 (dd, A-Teil von AMX, ²J_{7-H_A,7-H_M} = 13.5, ³J_{6-H_X,7-H_A} = 6.9 Hz; 1H, 7-H_A), 1.66 (s; 3H, 8-CH₃), 2.45 (dd, M-Teil von AMX, ²J_{7-H_A,7-H_M} = 13.5, ³J_{6-H_X,7-H_M} = 10.5 Hz; 1H, 7-H_M), 3.28 (pseudo-sept, gemeinsamer X-Teil von AMX und ABX, ³J_{6-H_X,7-H_A} = 6.9, ³J_{6-H_X,7-H_M} = 10.5, ³J_{5-H_A,6-H_X} = 0.0, ³J_{5-H_B,6-H_X} = 4.8 Hz; 1H, 6-H_X), 4.26 und 4.50 (AB von ABX, ²J_{5-H_A,5-H_B} = 11.4, ³J_{5-H_A,6-H_X} = 0.0, ³J_{5-H_B,6-H_X} = 4.8 Hz; 2H, 5-H_A, -H_B), 5.97–6.10 (m; 2H, Aromaten-H), 6.93–7.33 (m; 12H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.428 (q, ¹J_{CH} = 129.63 Hz; 1C, 8-CH₃), 29.962 (tm, ¹J_{CH} = 135.69 Hz; 1C, C-7), 42.512 (d, pseudo-quant, ¹J_{CH} = 134.44, ²J_{CH} = 2.6 Hz; 1C, C-6), 51.521 (pseudo-q, ²J_{CH} = 4.33 Hz; 1C, C-8), 66.961 (tm, ¹J_{CH} = 146.98 Hz; 1C, C-5), 76.898 (s; 1C, C-1), 113.931 (m; 1C, C-2), 116.969 und 118.724 (4C), 127.055 und 127.521 (2C), 128.541 (3C), 128.755 (1C), 133.022 (2C), 137.544 und 137.619 (2C; 2 s-C–N), 155.245 (ddt, ³J_{CH} = 13.92, ³J_{CH} = 6.89, ³J_{CH} = 2.59 Hz; 1C, C-3, insgesamt 18 Aromaten-C), 171.475 und 171.604 (2 m; 2C, C-9, -12). – MS: m/z (%) = 410 (7, M⁺), 291 (27, M⁺ – C₆H₅NCO), 290 (100, C₁₉H₁₆NO₂⁺), 264 (18), 263 (87, C₁₇H₁₃NO₂⁺), 262 (21), 195 (11), 119 (19, C₆H₅NCO⁺), 118 (79), 91 (15, C₆H₅N⁺), 77 (51), 41 (26, C₃H₃⁺).

C₂₆H₂₂N₂O₃ (410.5) Ber. C 76.08 H 5.40 N 6.83
Gef. C 75.83 H 5.42 N 6.72

8-Benzyl-10,11-diphenylbenzo[b]-4-oxa-10,11-diazatricyclo[6.2.2.0^{1,6}]dodec-2-en-9,12-dion (**4b**): 2.00 g (4.11 mmol) **5b** liefern nach 40 h Erhitzen in einer abgeschmolzenen Glasampulle auf 180°C (Bad) 0.700 g (35%) feine, farblose Nadeln mit Schmp. 227 bis 228°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1715 und 1680 cm⁻¹ (C=O), 1614, 1594 und 1583 (C=C); intensive Banden bei 1489, 1390, 1223, 768, 754, 747, 713 und 696. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (dd, A-Teil von AMX, ²J_{7-H_A,7-H_M} = 13.5, ³J_{6-H_X,7-H_A} = 6.75 Hz; 1H, 7-H_A), 2.28 (dd, M-Teil von AMX, ²J_{7-H_A,7-H_M} = 13.5, ³J_{6-H_X,7-H_M} = 10.2 Hz; 1H, 7-H_M), 3.19 (pseudo-sept, gemeinsamer X-Teil von AMX und ABX, ³J_{6-H_X,7-H_A} = 6.75, ³J_{6-H_X,7-H_M} = 10.2, ³J_{5-H_A,6-H_X} = 0.0, ³J_{5-H_B,6-H_X} = 5.1 Hz; 1H, 6-H_X), 3.71 (s; 2H, CH₂), 4.17 und 4.43 (AB von ABX, ²J_{5-H_A,5-H_B} = 12.0, ³J_{5-H_A,6-H_X} = 0.0, ³J_{5-H_B,6-H_X} = 5.1 Hz; 2H, 5-H_A, -H_B), 5.94–6.04 (m; 2H, Aromaten-H), 6.54–7.34 (m; 15H, Aromaten-H), 7.47–7.58 (m; 2H, Aromaten-H). – MS: m/z (%) = 486 (2, M⁺), 395 (65, M⁺ – C₆H₅CH₂), 367 (16, M⁺ – C₆H₅NCO), 339 (100, C₂₄H₂₁NO⁺), 302 (50), 248 (28), 194 (42), 119 (7, C₆H₅NCO⁺), 91 (63, C₆H₅N⁺, C₆H₅CH₂⁺), 77 (43).

C₃₂H₂₆N₂O₃ (486.6) Ber. C 78.99 H 5.39 N 5.76
Gef. C 78.70 H 5.31 N 5.68

4,6-Dimethyl-8-phenylbenzo[b]-1,8-diazatricyclo[4.3.1.0^{4,9}]dec-2-en-7,10-dion (**12a**): 1.00 g (3.14 mmol) **10a** erhitzt man in 20 ml Xylol 2 d zum Sieden und reinigt den Eindampfdruckstand durch

SC ($R_f = 0.72$). Nach Anreiben des Öls mit *n*-Pentan/Toluol erhält man aus Ethanol 0.720 g (72%) farblose Nadeln mit Schmp. 143 bis 144°C. — IR (KBr): 1742 und 1702 cm^{-1} (C=O), 1604 und 1594 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s; 3H, 4- CH_3), 1.63 (s; 3H, 6- CH_3), 2.00 (s; 2H, 5- CH_2), 5.40 (s; 1H, 9-H), 7.17–7.60 (m; 9H, Aromaten-H). (C_6H_6): $\delta = 0.97$ (s; 3H, CH_3), 1.43 (s; 2H, 5- CH_2), 1.49 (s; 3H, CH_3). — MS: m/z (%) = 319 (24, $\text{M}^+ + 1$), 318 (100, M^+), 301 (25, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}^+$), 290 (22, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 275 (32), 144 (41, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}^+$), 143 (39), 132 (45), 131 (41), 130 (20, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}^+$), 121 (20), 119 (20, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}^+$), 104 (33, C_8H_8^+), 83 (23, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2^+$), 77 (35), 69 (7, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$), 41 (22, C_3H_5^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (318.4) Ber. C 75.45 H 5.70 N 8.80
Gef. C 75.70 H 5.93 N 8.65

6-Benzyl-4-methyl-8-phenylbenzo[*b*]-1,8-diazatricyclo[4.3.1.0^{4,9}]-dec-2-en-7,10-dion (**12b**): Nach 30 h Erhitzen von 0.500 g (1.27 mmol) **10b** und 20 ml Xylol in einer abgeschmolzenen Glasampulle auf 190°C ergibt die Reinigung durch SC ($R_f = 0.89$) 0.420 g (84%) farblose Spieße mit Schmp. 187–188°C (aus Ethanol). — IR (KBr): 1740 und 1698 cm^{-1} (C=O), 1598 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50$ (s; 3H, 4- CH_3), 1.63 und 1.78 (AB, $^2J = 12.6$ Hz; 2H, 5- CH_2), 3.20 und 3.57 (AB, $^2J = 14.1$ Hz; 2H, CH_2), 5.25 (s; 1H, 9-H), 6.97–7.50 (m; 14H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.402$ (qm, $^1J_{\text{CH}} = 127.72$ Hz; 1C, 4- CH_3), 33.147 (tm, $^1J_{\text{CH}} = 130.36$ Hz; 1C, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 39.507 (tm, $^1J_{\text{CH}} = 135.02$ Hz; 1C, C-5), 44.802 (s mit m-Feinstruktur; 1C, C-4), 60.493 (pseudo-quint, $^2J_{\text{CH}} = 4.9$ Hz; 1C, C-6), 85.641 (dtq, $^1J_{\text{CH}} = 161.56$, $^3J_{\text{CH}} = 5.38$, 3.01 Hz; 1C, C-9), 121.046 und 121.772 (2C), 124.851 (2C), 126.284, 127.241 und 127.547 (3C), 127.881 (2C), 128.474 (1C), 129.256 und 131.269 (4C), 136.366, 139.257 und 145.046 (3 m; 3C, s-C), 145.651 (td, $^3J_{\text{CH}} = 8.65$, $^2J_{\text{CH}} = 2.60$ Hz; 1C, C-2, insgesamt 18 Aromaten-C), 167.283 (m_c ; 1C, C-7), 180.871 (m_c ; 1C, C-10). — MS: m/z (%) = 395 (16, $\text{M}^+ + 1$), 394 (57, M^+), 366 (6, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 303 (6, $\text{M}^+ -$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 250 (16, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_2^+$), 144 (70, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}^+$), 132 (43, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}^+$), 131 (32), 130 (39), 117 (24), 115 (24), 104 (23), 91 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$), 77 (48).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (394.5) Ber. C 79.17 H 5.62 N 7.10
Gef. C 78.90 H 5.77 N 6.91

CAS-Registry-Nummern

1: 104515-61-9 / 2: 112794-49-7 / 3a: 15781-71-2 / 3b: 15781-74-5 / 4a: 112794-50-0 / 4b: 112794-57-7 / 5a: 112794-51-1 / 5b: 112794-55-5 / 6: 6780-49-0 / 7: 622-15-1 / 8: 52562-19-3 / 9: 112794-52-2 / 10a: 112794-53-3 / 10b: 112794-56-6 / 11a: 96807-23-7 / 11b: 101530-90-9 / 12a: 112794-54-4 / 12b: 112794-58-8

- ¹⁾ Literaturzusammenstellung: H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 109.
- ²⁾ H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 115.
- ³⁾ H. Gotthardt, M. Riegels, *Chem. Ber.* **120** (1987) 445.
- ⁴⁾ P. G. Sammes, R. A. Watt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 502.
- ⁵⁾ L. B. Davies, P. G. Sammes, R. A. Watt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 664.
- ⁶⁾ L. B. Davies, O. A. Leci, P. G. Sammes, R. A. Watt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 1293.
- ⁷⁾ L. B. Davies, S. G. Greenberg, P. G. Sammes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 1909.
- ⁸⁾ K. T. Potts, M. O. Dery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 563.
- ⁹⁾ Th. Kappe, W. Lube, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 781.
- ¹⁰⁾ R. M. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 3603.
- ¹¹⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- ¹²⁾ G. L. Webster, J. S. Rodia, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 1761.
- ¹³⁾ R. M. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 3848.
- ¹⁴⁾ Th. Kappe, *Monatsh. Chem.* **98** (1967) 874.
- ¹⁵⁾ H. Gotthardt, K.-H. Schenk, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4567.

[350/87]